

PARENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)Date of mailing (day/month/year)
01 August 2000 (01.08.00)To:
COGNIS DEUTSCHLAND GMBH
CUT IP
Postfach 13 01 64
D-40551 Düsseldorf
ALLEMAGNEApplicant's or agent's file reference
H 3540 PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/EP99/08289International filing date (day/month/year)
30 October 1999 (30.10.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

 the applicant the inventor the agent the common representative

| | | |
|--|----------------------------|--------------------------|
| Name and Address KÖSTER, Rita Taubenstrasse 7 D-40479 Düsseldorf Germany | State of Nationality DE | State of Residence DE |
| | Telephone No. | |
| | Facsimile No. | |
| | Teleprinter No. | |

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

 the person the name the address the nationality the residence

| | | |
|---|----------------------------|--------------------------|
| Name and Address KÖSTER, Rita Aachener Str. 55 D-40223 Düsseldorf Germany | State of Nationality DE | State of Residence DE |
| | Telephone No. | |
| | Facsimile No. | |
| | Teleprinter No. | |

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

| | |
|---|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office | <input type="checkbox"/> the designated Offices concerned |
| <input type="checkbox"/> the International Searching Authority | <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned |
| <input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority | <input type="checkbox"/> other: |

| | |
|---|--|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Authorized officer C. Cupello Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |
|---|--|

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

| | |
|--|---|
| Date of mailing (day/month/year) 27 June 2000 (27.06.00) | To: Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office |
| International application No. PCT/EP99/08289 | Applicant's or agent's file reference H 3540 PCT |
| International filing date (day/month/year) 30 October 1999 (30.10.99) | Priority date (day/month/year) 09 November 1998 (09.11.98) |
| Applicant KÖSTER, Rita et al | |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
19 May 2000 (19.05.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was
 was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

| | |
|---|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Authorized officer Olivia RANAIVOJAONA Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |
|---|---|

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1001
09/93/432
Translation
2CD

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

3

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|---|--|---|
| Applicant's or agent's file reference H 3540 PCT | FOR FURTHER ACTION | See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |
| International application No. PCT/EP99/08289 | International filing date (<i>day/month/year</i>) 30 October 1999 (30.10.99) | Priority date (<i>day/month/year</i>) 09 November 1998 (09.11.98) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 17/00 | | |
| Applicant COGNIS DEUTSCHLAND GMBH | | |

| |
|--|
| 1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. |
| 2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets. |
| 3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application |

| | |
|---|---|
| Date of submission of the demand 19 May 2000 (19.05.00) | Date of completion of this report 07 February 2001 (07.02.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/08289

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

 the international application as originally filed. the description, pages 1-13, as originally filed,

pages _____, filed with the demand,

pages _____, filed with the letter of _____,

pages _____, filed with the letter of _____.

 the claims, Nos. 1-13, as originally filed,

Nos. _____, as amended under Article 19,

Nos. _____, filed with the demand,

Nos. _____, filed with the letter of _____,

Nos. _____, filed with the letter of _____.

 the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,

sheets/fig _____, filed with the demand,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

 the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/08289

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|----------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 3-12 | YES |
| | Claims | 1, 2, 13 | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | | YES |
| | Claims | 3-12 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-13 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

1. Novelty (PCT Article 33(2))

US-A-3 539 518 (D1) describes low foam surfactants of the following type: $R_1-O-(CH_2-CH_2-O-)_n-CO-R_2$, in which

$R_1 = C_4-C_{20}$ n-alkyl group

$R_2 = C_1-C_5$ n-alkyl group

$n = 5-25$ (column 2, lines 23-36).

These surfactants are useful in applications in which excessive foam is undesirable (column 1, lines 32-35). Clear rinsing agents for dishwashers, in particular, are mentioned in this respect (column 1, lines 42-46), and may be produced with precisely the above-mentioned low foam surfactants, whilst the otherwise common non-ionic surfactants are considered unsuitable for use in clear rinsing agents because of their excessive foaming power. In addition, the influence of the length of the alkyl chain of radicals R_1 and R_2 and of the alkoxylation degree on water solubility, biological degradability and foaming is exactly explained (column 3, lines 21-51).

The teaching of D1 therefore deprives Claims 1 and

THIS PAGE BLANK (USPTO)

13 of novelty (PCT Article 33(2)).

2. **Inventive step** (PCT Article 33(3))

According to the explanations on page 1, last paragraph, of the present application, commercially available clear rinsing agents represent mixtures of non-ionic surfactants, solubilisers (e.g. cumolsulfonate), organic acids (e.g. citric acid) and solvents (e.g. ethanol), water and, if required, preservatives and fragrances. A similar general description of a clear rinsing agent composition is also found in **EP-A-0 217 732** (D2; Annex 1: page 1, lines 7-12), for example.

Proceeding from this general prior art, the present invention can be considered to address the problem of providing alternative clear rinsing agents which are ecologically and toxicologically sound and have the same properties in use as commercially available clear rinsing agents (page 3, paragraph 2).

The solution to the above-mentioned problem consists in selecting a particular non-ionic surfactant, namely alkoxylated carboxylic acid ester. However, such a selection of a component could be considered inventive only if the selected surfactant led to unexpected effects or properties in comparison with the other non-ionic surfactants. The application fails to indicate any such effects or properties.

The rough evaluation of the clear rinsing effect (better than standard) in the examples is not very convincing. Moreover, the slightly different effect could also be attributed to the different quantities of solubiliser.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

In addition, D1 and **JP-A-05 202 382** (D2) already described the alkoxylated carboxylic acid esters as biologically degradable, low foam surfactants (see the abstract of D3; and column 1, lines 32-35 of D1) suitable for clear rinsing agents (D1: column 1, lines 42-46).

Consequently, it would have been obvious for a person skilled in the art to use this class of surfactants in clear rinsing agents.

3. Dependent Claims 2-12 do not appear to contain any further features which, in combination with the features of any claim to which they refer, could make a decisive contribution to novelty or inventive step. Some of their features are already known from the prior art (compare, for example, Claim 2 with Example 1 of D1).

As for the subject matter of the remaining claims, it is straightforward to a person skilled in the art, on the basis of familiar considerations, especially since the advantages achieved thereby are easily foreseeable and the present application does not demonstrate any surprising advantages or unexpected effects that could be attributed to these features.

The examples thus do not clearly show whether the combined use of various other non-ionic surfactants and of the alkoxylated carboxylic acid esters (as per Claims 5-11) leads to synergistic and unexpected results which could substantiate an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4
VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 09 FEB 2001

WIPO

PCT

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

| | | |
|---|--|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 3540 PCT | WEITERES VORGEHEN | siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416) |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08289 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 30/10/1999 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 09/11/1998 |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C11D17/00 | | |
| Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al. | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|----|------------------------------------|-----|--|----|--|---|---|----|--|-----|---|------|--|
| 1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt. | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. <input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT). Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter. | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: <table><tr><td>I</td><td><input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</td></tr><tr><td>II</td><td><input type="checkbox"/> Priorität</td></tr><tr><td>III</td><td><input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</td></tr><tr><td>IV</td><td><input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</td></tr><tr><td>V</td><td><input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</td></tr><tr><td>VI</td><td><input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</td></tr><tr><td>VII</td><td><input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</td></tr><tr><td>VIII</td><td><input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</td></tr></table> | I | <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts | II | <input type="checkbox"/> Priorität | III | <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit | IV | <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung | V | <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung | VI | <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen | VII | <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung | VIII | <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung |
| I | <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts | | | | | | | | | | | | | | | |
| II | <input type="checkbox"/> Priorität | | | | | | | | | | | | | | | |
| III | <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit | | | | | | | | | | | | | | | |
| IV | <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung | | | | | | | | | | | | | | | |
| V | <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung | | | | | | | | | | | | | | | |
| VI | <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen | | | | | | | | | | | | | | | |
| VII | <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung | | | | | | | | | | | | | | | |
| VIII | <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung | | | | | | | | | | | | | | | |

| | |
|---|--|
| Datum der Einreichung des Antrags 19/05/2000 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 07.02.2001 |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter Miller, B Tel. Nr. +49 89 2399 8540 |



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLAUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08289

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-13 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONALER VORLAUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08289

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

| | |
|--------------------------------|------------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 3-12 |
| | Nein: Ansprüche 1,2,13 |
| Erfinderische Tätigkeit (ET) | Ja: Ansprüche |
| | Nein: Ansprüche 3-12 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) | Ja: Ansprüche 1-13 |
| | Nein: Ansprüche |

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

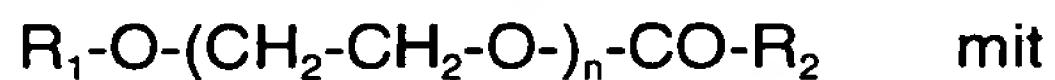
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Neuheit (Artikel 33(2) PCT)

US-A-3 539 518 (D1) beschreibt schwachschäumende Tenside des folgenden Typs:



$R_1 = C_{12-18}$ n-Alkylgruppe

$R_2 = C_1-C_5$ n-Alkylgruppe

$n = 5-25$ (Spalte 2, Zeilen 23-36)

Diese Tenside finden in Anwendungen Einsatz, bei denen eine exzessive Schaumbildung unerwünscht ist (Spalte 1, Zeilen 32-35). Insbesondere werden in diesem Zusammenhang Klarspüler für Geschirrspülmaschinen (Spalte 1, Zeilen 42-46) genannt, in denen eben genau die oben erwähnten schwachschäumenden Tenside konfektioniert werden können, während die sonst üblichen nichtionischen Tenside aufgrund ihres zu hohen Schaumvermögens als ungeeignet für die Anwendung in Klarspülern beschrieben werden. Zudem wird der Einfluß der Alkylkettenlänge der Reste R_1 und R_2 sowie des Alkoxylierungsgrades auf die Wasserlöslichkeit, die biologische Abbaubarkeit und die Schaumbildung genau dargelegt (Spalte 3, Zeilen 21-51).

Die Lehre von D1 führt damit zu mangelnder Neuheit der Ansprüche 1 und 13 (Artikel 33(2) PCT).

2. Erfinderische Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT)

Gemäß den Ausführungen auf Seite 1, letzter Absatz der vorliegenden Anmeldung stellen marktübliche Klarspülmittel Gemische aus nichtionischen Tensiden, Lösungsvermittlern (z. B. Cumolsulfonat), organischen Säuren (z. B. Citronensäure) und Lösungsmitteln (z. B. Ethanol), Wasser sowie ggf. Konservierungsmittel und Duftstoffe dar. Eine ähnliche allgemeine Beschreibung einer Klarspülerzusammensetzung findet sich z.B. auch in **EP-A-0 217 732 (D2, Annex 1: Seite 1, Zeilen 7-12)**.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ausgehend von diesem allgemeinen Stand der Technik, kann die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe darin gesehen werden, alternative ökologisch und toxikologisch einwandfreie Klarspüler bereitzustellen, die bezüglich der anwendungstechnischen Eigenschaften mindestens gleiche Resultate liefern wie marktgängige Klarspüler (Seite 3, 2. Absatz).

Die Lösung obigen Problems besteht darin, ein bestimmtes nichtionisches Tensid, nämlich alkoxylierte Carbonsäureester, auszuwählen. Eine derartige Auswahl einer Komponente kann aber nur dann als erfinderisch angesehen werden, wenn das ausgewählte Tensid zu unerwarteten Wirkungen oder Eigenschaften gegenüber den übrigen nichtionischen Tensiden führt. Derartige Wirkungen oder Eigenschaften sind jedoch in der Anmeldung nicht angegeben.

Die nur grobe Bewertung des Klarspüleffekts (besser als Standard) der Beispiele ist dabei nicht sehr aussagekräftig. Außerdem könnte der geringfügige Unterschied auch auf die unterschiedlichen Mengen an Lösungsvermittler zurückzuführen sein.

Zudem werden in D1 und **JP-A-05 202 382** (D3) die alkoxylierten Carbonsäureester bereits als biologisch abbaubare, schwachschäumende Tenside beschrieben (siehe D3: Zusammenfassung, D1: Spalte 1, Zeilen 32-35), die sich für Klarspüler eignen (D1: Spalte 1, Zeilen 42-46).

Für den Fachmann wäre es daher ohnehin naheliegend, diese Tensidklasse in Klarspülern zu verwenden.

3. Die abhängigen Ansprüche 2-12 scheinen keine weiteren Merkmale zu enthalten, die in Kombination mit Ansprüchen auf die sie sich beziehen, einen entscheidenden Beitrag zur Neuheit oder erfinderischen Tätigkeit leisten könnten. Zum einen sind die aufgeführten Merkmale bereits aus dem Stand der Technik bekannt, vergleiche z.B. Anspruch 2 und D1: Beispiel 1.

Der Gegenstand der übrigen Ansprüche dagegen liegt im Rahmen dessen, was ein Fachmann aufgrund der ihm geläufigen Überlegungen zu tun pflegt, zumal die damit erreichten Vorteile ohne weiteres im voraus zu übersehen sind und keine überraschenden Vorteile oder unerwarteten Effekte in der vorliegenden Anmeldung belegt sind, die sich auf diese Merkmale zurückführen ließen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

So wird z.B. aus den Beispielen nicht deutlich, daß ein kombinierter Einsatz verschiedener weiterer nichtionischer Tenside mit den alkoxylierten Carbonsäureestern (gemäß den Ansprüchen 5-11) zu synergistischen und unerwarteten Ergebnissen führt, die eine erfinderische Tätigkeit rechtfertigen könnten.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

| | | | |
|--|--|---|--|
| Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts H 3540 PCT | WEITERES VORGEHEN | siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5 | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 08289 | Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 30/10/1999 | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 09/11/1998 | |
| Annehmer COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al. | | | |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfasst insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Annehmer kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

wie vom Annehmer vorgeschlagen

weil der Annehmer selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08289

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00 C11D1/74 C11D1/825

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | "CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS" JP 5202382, XP000408014 ISSN: 0009-2258 Zusammenfassung | 1, 2, 4, 12, 13 |
| A | EP 0 034 039 A (PROCTER & GAMBLE) 19. August 1981 (1981-08-19) Seite 3, Zeile 10 -Seite 5, Zeile 2 Seite 8, Zeile 1 -Seite 10, Zeile 1 Ansprüche 1,2,4 | 1, 5, 7-9, 13 |
| A | US 3 539 518 A (FEIGHNER GEORGE C ET AL) 10. November 1970 (1970-11-10) Spalte 2, Zeile 22 -Spalte 3, Zeile 11 Ansprüche 1-10 | 1 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

14. Januar 2000

15/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertran Nadal, J

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08289

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | DE 42 25 136 A (HENKEL KGAA) 3. Februar 1994 (1994-02-03) Seite 3, Zeile 21-35 Seite 4, Zeile 45-50 | 1-3 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08289

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------|------------------|
| EP 0034039 A | 19-08-1981 | CA | 1170949 A | 17-07-1984 |
| | | JP | 1789547 C | 29-09-1993 |
| | | JP | 4071959 B | 17-11-1992 |
| | | JP | 56152897 A | 26-11-1981 |
| | | US | 4492646 A | 08-01-1985 |
| US 3539518 A | 10-11-1970 | NONE | | |
| DE 4225136 A | 03-02-1994 | NONE | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)



| | | | |
|---|--|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C11D 17/00, 1/74, 1/825 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/27987 |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08289 | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 2000 (18.05.00) | (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1999 (30.10.99) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: 198 51 453.0 9. November 1998 (09.11.98) DE | | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |
| (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und | | | |
| (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): KÖSTER, Rita [DE/DE]; Taubenstrasse 7, D-40479 Düsseldorf (DE). BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstrasse 80, D-46240 Bottrop (DE). SCHMID, Karl-Heinz [DE/DE]; Stifterstrasse 10, D-40822 Mettmann (DE). NEUSS, Michael [DE/DE]; Sesamstrasse 2, D-50997 Köln (DE). | | | |

(54) Title: CLEAR-RINSING AGENTS FOR MACHINE DISHWASHING

(54) Bezeichnung: KLARSPÜLER FÜR DAS MASCHINELLE GESCHIRRSPÜLEN

(57) Abstract

The invention relates to clear-rinsing agents for machine dishwashing containing alkoxylated carboxylic acid esters, especially of the type which are produced by reacting carboxylic acid esters and alkylene oxides in the presence of calcined hydrocalcites. The invention also relates to the use of the alkoxylated carboxylic acid esters as a surfactant for producing clear-rinsing agents of this type.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen enthaltend alkoxilierte Carbonsäureester, insbesondere solche, die durch Umsetzung von Carbonsäureester und Alkylenoxiden in Gegenwart calcinierter Hydrocalcite hergestellt worden sind, sowie die Verwendung der alkoxilierten Carbonsäureester als Tensid zur Herstellung derartiger Klarspüler.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

„Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen“

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen enthaltend alkoxylierte Carbonsäureester, insbesondere solche, die durch Umsetzung von Carbonsäureester und Alkylenoxiden in Gegenwart calcinierter Hydrotalcite hergestellt worden sind sowie die Verwendung der alkoxylierten Carbonsäureester als Tensid zur Herstellung derartiger Klarspüler.

An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weiße, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

Um glanz klares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher heute mit Erfolg Klarspüler ein. Der Zusatz von Klarspüler am Ende des Spülprogramms sorgt dafür, daß das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, so daß die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstands frei und makellos glänzend sind.

Marktübliche Klarspülmittel stellen Gemische aus nichtionischen Tensiden, Lösungsvermittlern (z. B. Cumolsulfonat), organischen Säuren (z.B. Citronensäure) und Lösungsmitteln (z.B. Ethanol), Wasser sowie ggf. Konservierungsmittel und Duftstoffe dar. Die Aufgabe der Tenside in diesen Mitteln besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, daß es in einem möglichst dünnen, zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen kann, so daß beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder

Filme zurückbleiben (sogenannte Netzwerkung). Des weiteren haben die Tenside auch die Aufgabe, den durch Speisereste in der Geschirrspülmaschine auftretenden Schaum zu dämpfen. Da die Klarspüler meist Säuren für eine Verbesserung des Klartrockeneffekts enthalten, müssen die eingesetzten Tenside zusätzlich relativ hydrolyseunempfindlich gegenüber Säuren sein.

Für den Einsatz in Klarspülerformulierungen kommen ferner heute nur noch Rezepturbestandteile in Frage, die biologisch vollständig abbaubar, toxikologisch unbedenklich und möglichst hautfreundlich sind. Demnach müssen die in den Klarspülern eingesetzten Tenside auch diese Eigenschaften aufweisen.

Aus der **EP-B1 0 197 434** (Henkel) sind Klarspüler bekannt, die als nichtionische Tenside Mischether enthalten. In der Geschirrspülmaschine wird eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien (Glas, Metall, Silber, Kunststoff, Porzellan) gereinigt. Diese Materialvielfalt muß im Klarspülgang möglichst gut benetzt werden. Klarspülerformulierungen, die als Tensidkomponente ausschließlich Mischether enthalten, erfüllen diese Anforderungen nicht oder nur in geringem Umfang, so daß der Klarspül- bzw. Trocknungseffekt insbesondere bei Kunststoffoberflächen nicht zufriedenstellend ist.

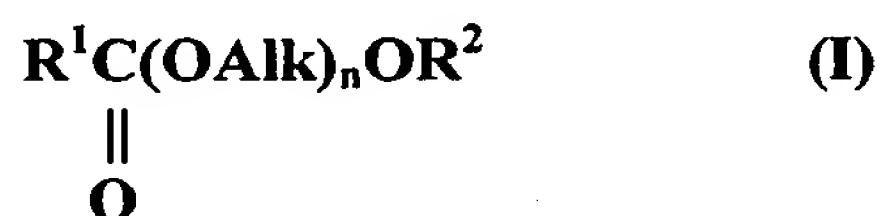
Aus der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A1- 19 611 999** und der internationalen Anmeldung **WO 94/13618** sind alkoxylierte Carbonsäureester bekannt, die durch homogene Katalyse in Anwesenheit von Hydroxiden und Reduktionsmitteln oder einem Co-Katalysator hergestellt werden. Gemäß den beiden Schriften können derartige Verbindungen in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln verwendet werden.

In der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A- 43 26 112** wiederum werden schwachschäumende Allzweckreiniger beschrieben, die alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Alkylglykosiden und ggf. weiteren Tensiden wie Alkylsulfate, Alkylethersulfate und Fettalkoholpolyglykolether enthalten. Derartige Allzweckreiniger sind für die Reinigung von harten Oberflächen wie Klinker, Keramik-Fiesen, Emaille, PVC oder Holzfußböden gedacht. Allzweckreiniger enthalten jedoch im Unterschied zu Klarspülern stets anionische Tenside. Außerdem sollen Allzweckreiniger im Unterschied zu Klarspülern einen voluminösen Anfangsschaum aufweisen. Schließlich werden in Allzweckreinigern andere Tensidkonzentrationen

eingesetzt. Somit werden an Allzweckreiniger andere Anforderungen gestellt als an Klarspüler.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, neue ökologisch und toxikologisch einwandfreie Klarspüler bereitzustellen, die bezüglich der anwendungstechnischen Eigenschaften mindestens gleiche Resultate liefern wie marktgängige Klarspüler und die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweisen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen enthaltend alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I),



in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest, AlkO für $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O}$ und/oder $\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O}$, n für Zahlen von 1 bis 20 und R^2 für einen aliphatischen Alkylrest steht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Klarspüler mit einem Gehalt alkoxylierten Carbonsäureestern und insbesondere in Mischung mit Mischethern, Hydroxymischethern und/oder Fettalkoholpolypropylen/polyethylenglycolethern nicht nur eine hohe ökotoxikologische Verträglichkeit aufweisen, sondern die Anforderungen an ein Markenprodukt auch im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften voll erfüllen. Insbesondere zeigen derartige Klarspüler einen hervorragenden Netzmitteleffekt und eine ausgezeichnete Schaumdämpfung.

Alkoxylierte Carbonsäureester

Alkoxylierte Carbonsäureester, die in den erfindungsgemäßen Klarspülern zwingend enthalten sind, sind aus dem Stand der Technik bekannt. So sind beispielsweise derartige alkoxylierte Carbonsäureester durch Veresterung von alkoxylierten Carbonsäuren mit Alkoholen zugänglich. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen jedoch durch Umsetzung von Carbonsäureestern mit Alkylenoxiden unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt, insbesondere unter Verwendung von calciniertem Hydrotalcit gemäß der

deutschen Offenlegungsschrift **DE-A- 39 14 131**, die Verbindungen mit einer eingeschränkten Homologenverteilung liefern. Bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung werden alkoxylierte Carbonsäureester der allgemeinen Formel (I), in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, $AlkO$ für einen CH_2CH_2O -, $CHCH_3CH_2O$ - und/oder CH_2-CHCH_3O -Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 3 bis 20 und R^2 für einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Bevorzugte Acylreste leiten sich von Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft ab, insbesondere von geradkettigen gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, zum Beispiel aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz. Beispiele für derartige Carbonsäuren sind Capron-säure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und/oder Erucasäure. Insbesondere steht R^1CO für einen geradkettigen, geradzahligen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugte Alkylreste R^2 leiten sich von primären, aliphatischen monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ab, die gesättigt und/oder ungesättigt sein können. Beispiele für geeignete Monoalkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol sowie die Hydrierungsprodukte der oben genannten Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere steht R^2 für einen Methylrest.

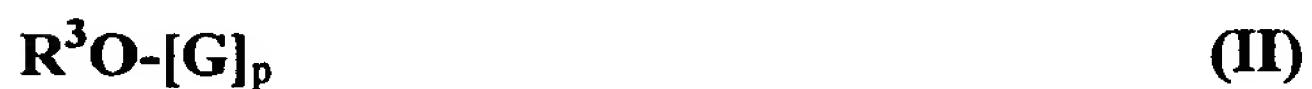
Vorzugsweise steht $AlkO$ für einen CH_2CH_2O - Rest.

Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I), in der R^1CO für einen geradkettigen, geradzahligen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, $AlkO$ für einen CH_2CH_2O -Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 5 bis 15 und R^2 für einen Methylrest steht. Beispiele für derartige Verbindungen sind mit im Durchschnitt 5, 7, 9 oder 11 Mol Ethylen-oxid alkoxylierte Carbonsäuremethylester.

Sofern besonders niedrigviskose Klarspüler gewünscht werden, empfiehlt sich der Einsatz von alkoxylierten Carbonsäureestern, die sich von kurzkettigen Carbonsäuren, insbesondere solchen mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, ableiten. Hohe Reinigungsleistungen werden bei alkoxylierten Carbonsäureestern erhalten, die sich von längerkettigen Carbonsäuren, insbesondere solchen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, ableiten.

Die alkoxylierten Carbonsäureester können als alleiniges nichtionisches Tensid in den Klarspülem enthalten sein, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.%, insbesondere in Mengen von 5 bis 35 Gew.%. Bevorzugt sind die alkoxylierten Carbonsäureester jedoch in Mischung mit weiteren nichtionischen Tensiden in den Klarspülem enthalten. Typische Beispiele für weitere nichtionische Tenside, die in Betracht kommen, sind Mischether, Hydroxymischether, Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäureamid-polyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkyl-glucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Bevorzugt werden als weitere nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglycolether, Alkyloligoglucoside, Fettsäure-N-alkyl-glucamide, Hydroxymischether und/oder Mischether.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als nichtionische Tenside Alkyl- und Alkenyloligoglykoside eingesetzt, die der Formel (II) folgen,



in der R^3 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Ver-

teilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^3 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxsynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^3 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

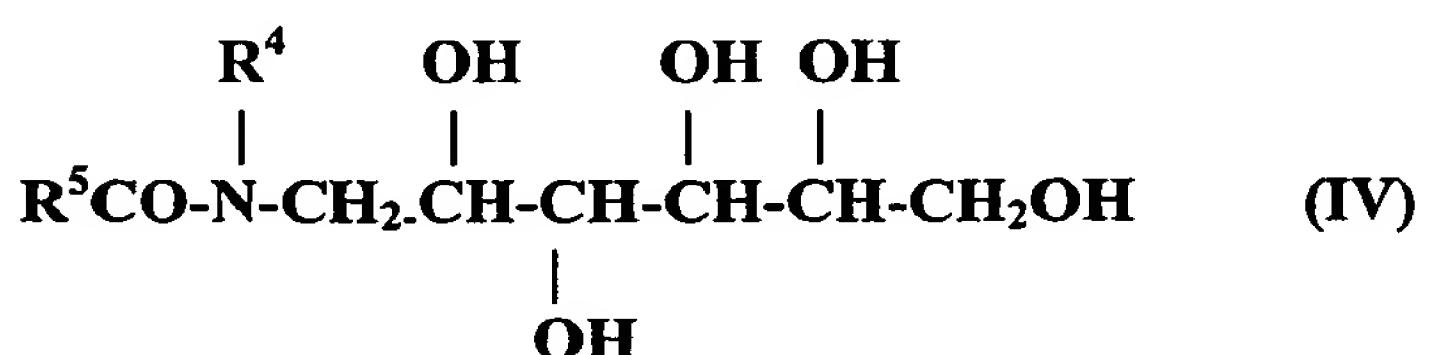
Eine weitere Gruppe bevorzugter weiterer nichtionischer Tenside stellen Fettsäure-N-alkyl-polyhydroxyalkylamide dar, die der Formel (III) folgen,



in der $\mathbf{R}^5\mathbf{CO}$ für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, \mathbf{R}^4 für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[\mathbf{Z}]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxyl-

gruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H.Kelkenberg findet sich in **Tens.Surf.Deterg.** 25, 8 (1988).

Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher **Fettsäure-N-alkylglucamide** dar, wie sie durch die Formel (IV) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (IV) eingesetzt, in der R^4 für eine Alkylgruppe steht und R^5CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (IV), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Besonders bevorzugt werden als weitere nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglykolether. Bei den Fettalkoholpolyglykolethern handelt es sich um Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen (Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid) an Fettalkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Nach einer Ausführungsform handelt es sich bei den Fettalkoholpolyglykolethern um Anlagerungsaddukte von zunächst Ethylenoxid und

ggf. anschließend Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Fettalkohole der beschriebenen Art. Innerhalb dieser Ausführungsform sind insbesondere geeignete Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylen- bzw. polybutylenglykolether solche der Formel (V),



in der R^6 für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen,

MO für einen Propylenoxid- und/oder einen Butylenoxidrest,

p für eine Zahl von 1 bis 15 und

m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylen- bzw. polybutylenglykolether der Formel (V) können beispielsweise gemäß der europäischen Patentanmeldung **EP-A2- 161 537** oder der deutschen Offenlegungsschriften **DE- A1 39 28 602** und **DE- A1- 39 28 600** hergestellt werden.

Besonders geeignete Vertreter sind solche der Formel (V), in denen R^6 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, o für eine Zahl von 1 bis 5 und m für 0 steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von 1 bis 5 Mol Ethylenoxid an monofunktionelle Alkohole. Als monofunktionelle Alkohole sind die sogenannten Fettalkohole wie Capron-, Capryl-, Lauryl-, Myristyl- und Stearylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen anfallen, geeignet. Beispiele für monofunktionelle, verzweigte Alkohole sind sogenannte Oxoalkohole, die meist 2 bis 4 Methylgruppen als Verzweigungen tragen und nach dem Oxoprozeß hergestellt werden und sogenannte Guerbetalkohole, die in 2-Stellung mit einer Alkylgruppe verzweigt sind. Geeignete Guerbetalkohole sind 2-Ethylhexanol, 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol und/oder 2-Octyldodecanol.

Weitere geeignete Verbindungen der Formel (V) sind solche, in denen R^6 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, o für eine Zahl von 2 bis 7 und m für eine Zahl von 3 bis 7 steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von zunächst mit 2 bis 7 Mol Ethylenoxid und dann mit 3 bis 7 Mol Propy-

lenoxid und/oder Butylenoxid alkoxylierten monofunktionellen Alkohole der schon beschriebenen Art.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind Fettalkoholpolyglykolether enthalten, bei denen es sich um Anlagerungsprodukte von zunächst Propylenoxid und anschließend ggf. Ethylenoxid handelt. Demnach handelt es sich um Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolethern, die vorzugsweise der Formel (VI) folgen,



in der R^7 für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen,
r für eine Zahl von 1 bis 10 und
q für eine Zahl von 0 bis 15 steht.

Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A1-43 23 252** beschrieben. Besonders bevorzugte Vertreter der Verbindungen der Formel (VI) sind solche, in denen R^7 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, r für eine Zahl von 1 bis 5 und q für eine Zahl von 1 bis 6 steht. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um Anlagerungsprodukte von 1 bis 5 Mol Propylenoxid und von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an monofunktionelle Alkohole, der bereits schon beschriebenen Art.

Weiterhin besonders bevorzugte weitere nichtionische Tenside sind die sogenannten Mischether. Bei den Mischethern handelt es sich um Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, die durch anschließende Umsetzung mit einem Alkylchlorid in Gegenwart von Basen endgruppenverschlossen werden. Insbesondere geeignete Mischether sind solche, die durch Endgruppenverschluß mit einem Alkylhalogenid mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen der Fettalkoholpolyglykether der Formel (V) und/oder (VI) hergestellt worden sind. Typische Beispiele sind Mischether auf Basis eines technischen $C_{12/18}$ - bzw. $C_{12/14}$ -Kokosalkoholrestes, an den 5 bis 10 Mol Ethylenoxid angelagert worden sind und die mit einer Methylgruppe oder mit einer Butylgruppe endgruppenverschlossen worden sind, beispielsweise Dehypon^(R) LS-54, LS-104, LT-54, LS-104, LS-531, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG).

Weitere insbesondere bevorzugte nichtionische Tenside sind sogenannte Hydroxymischether, die durch Umsetzung von 1,2 Epoxyalkanen mit ein-, zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen, die alkoxyliert waren, hergestellt worden sind. Bevorzugte Hydroxymischether folgen der Formel (VII),



in der R^8 für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 4 bis 18 C-Atomen,

R^9 für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest,

R^{10} für einen Alkylrest mit 2 bis 22 C-Atomen,

x für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10,

y für eine Zahl von 1 bis 30 und

z für die Zahl 1 steht

Hydroxymischether der Formel (VII) sind literaturbekannt und werden beispielsweise in der internationalen Anmeldung **WO 96/12001** beschrieben. Sie werden hergestellt durch Umsetzung von 1,2-Epoxyalkanen ($R^{10}CHOCH_2$) mit einwertigen Alkoholen, die alkoxyliert worden sind. Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden solche Hydroxymischether, die sich von Alkoxyaten von einwertigen Alkoholen ($z = 1$) der Formel $R^8\text{-OH}$ ableiten. Geeignete Beispiele für Alkohole sind schon im Zusammenhang mit den Fettalkoholpolyglykolethern beschrieben worden.

Die Alkohole werden in Form ihrer Alkoxylate eingesetzt, die durch Umsetzung der Alkohole mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid auf bekannte Weise hergestellt werden. Bevorzugt werden Alkoxylate von Alkoholen eingesetzt, die mit 10 bis 25 Mol Ethylenoxid ($R^9 = \text{Wasserstoff}, x = 0, y = 10 \text{ bis } 25$) oder mit 1 bis 3 Mol Propylenoxid und anschließend mit 10 bis 25 Mol Ethylenoxid ($R^9 = \text{Wasserstoff}, x = 1 \text{ bis } 3, y = 10 \text{ bis } 25$) alkoxyliert worden sind.

Ganz besonders geeignete Hydroxymischether der Formel (VII) sind solche, in der R^8 für einen gesättigten geradkettigen Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, R^9 für Wasserstoff, R^{10} für einen gesättigten geradkettigen Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen, x für 0 oder für Zahlen von

1 bis 3 und y für Zahlen von 10 bis 25 und z für die Zahl 1 steht. Derartige Hydroxymisch-ether werden in der **DE-A1- 37 23 323** genau beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Klarspüler können die alkoxylierten Carbonsäureester und die weiteren nichtionischen Tenside, insbesondere die Mischether, Hydroxymischether und die Fettalkoholpolyglykolether in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 90 bis 80 : 20, insbesondere von 30 : 70 bis 40 : 60 enthalten. Das Gewichtsverhältnis der weiteren nichtionischen Tenside untereinander ist weniger kritisch.

Die erfindungsgemäßen Klarspülformulierungen enthalten außer den schon beschriebenen Tensiden als wichtigste Zusatzstoffe ein- und/oder mehrwertige Carbonsäuren, vorzugsweise Hydroxycarbonsäuren. Typische Beispiele sind Äpfelsäure (Monohydroxybernsteinsäure), Weinsäure (Dihydroxybernsteinsäure), gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure (Hexan-Pentahydroxy-1-Carbonsäure), vorzugsweise jedoch wasserfreie Citronensäure. Sie können in Mengen von etwa 1 bis 50, vorzugsweise von etwa 5 bis 30 Gew.-% in den Klarspülmitteln eingesetzt werden. Als weitere Zusatzstoffe kommen vor allem Farb- und Duftstoffe sowie Konservierungsmittel in Frage, vorzugsweise jeweils in Mengen von 0 bis zu 1 Gew.%. Falls gewünscht können zusätzlich Lösungsvermittler bzw. Hydrotrope in den Klarspülern enthalten sein. Als Lösungsvermittler empfiehlt sich Cumolsulfonat in Mengen von 0 bis 25, insbesondere von 0,2 bis 15 Gew % - berechnet als Aktivsubstanzgehalt. Als Hydrotrope empfehlen sich Ethanol und/oder Isopropanol in Mengen von 0 bis 25 Gew.%. Der ad 100 Gew.% fehlende Rest ist Wasser.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Klarspüler enthalten ökotoxikologisch besonders verträgliche Inhaltsstoffe, zeigen ein ausgezeichnetes Netzvermögen gegenüber unterschiedlichsten Materialien sowie hervorragendes Schaumämpfungsverhalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von alkoxylierten Carbonsäureestern als Tensid zur Herstellung von Klarspülern für das maschinelle Geschirrspülen.

Die verwendeten alkoxylierten Carbonsäureester zeigen in Wasser eine exzellente Löslichkeit, ohne eine Gelphase zu durchlaufen. Die Klarspüler können sowohl im Haushaltbereich als auch im institutionellen Bereich eingesetzt werden.

B e i s p i e l e

Es wurden Klarspüler gemäß den in Tabelle 1 gegebenen Zusammensetzungen (Gew.% bezogen auf Aktivsubstanz) hergestellt und hinsichtlich Klarspüleffekt bewertet. Der Klarspüleffekt wurde visuell bestimmt anhand der Anzahl der Kalkflecken, die an Gläser, Bestecke und Teller beobachtet wurden, nachdem die Gläser, Bestecke und Teller in einer handelsüblichen Haushaltsgeschirrspülmaschine bei 65 °C gereinigt worden waren. Die Haushaltsgeschirrspülmaschine war mit den erfindungsgemäßen Klarspülern bzw. mit einer Vergleichsformulierung (= Standard) gefüllt.

Sofern mindestens 4 von 5 Personen eine geringere Anzahl an Kalkflecken visuell beurteilten, wurde der Klarspüleffekt als "besser als Standard" beurteilt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Klarspülformulierungen

| Inhaltsstoffe | Standard | Bsp. 1 | Bsp. 2 | Bsp. 3 | Bsp. 4 |
|---|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $C_{8/18}CO(EO)_{10}CH_3^a$ | - | 15 | 2,0 | 5,0 | 5,0 |
| Hydroxymischether ^b | - | - | 5,0 | 10,0 | - |
| $C_{12/14}\text{-FA}+5\text{EO}+4\text{PO}^c$ | 15,0 | - | 8,0 | - | 10,0 |
| Cumolsulfonat | 8,0 | 5,0 | 3,0 | 2,0 | 5,0 |
| Citronensäure | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| ad 100 Gew.% Wasser | | | | | |
| Klarspüleffekt | + | besser als Standard | besser als Standard | besser als Standard | besser als Standard |

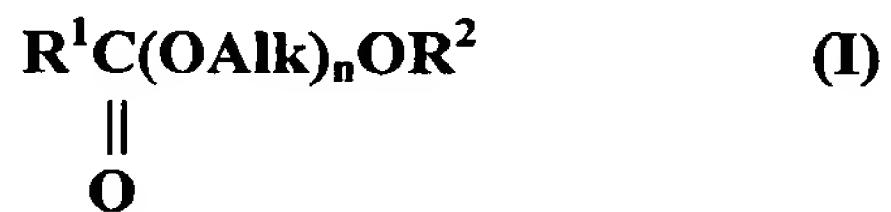
^a $C_{8/18}CO(EO)_{10}CH_3$ = $C_{8/18}$ -Fettsäuremethylester ethoxyliert mit 10 Mol Ethylenoxid (EO)

^b Hydroxymischether = $C_{8/10}$ -Alkoholschnitt +1PO+22EO, epoxidiert mit α -Decenepoxid

^c $C_{12/14}\text{-FA}+5\text{EO}-4\text{PO}$ = $C_{12/14}$ -Alkoholschnitt, ethoxyliert mit 5 Mol EO und 4 Mol Propylenoxid (PO)

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Klarspüler für maschinelles Geschirrspülen enthaltend alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I),



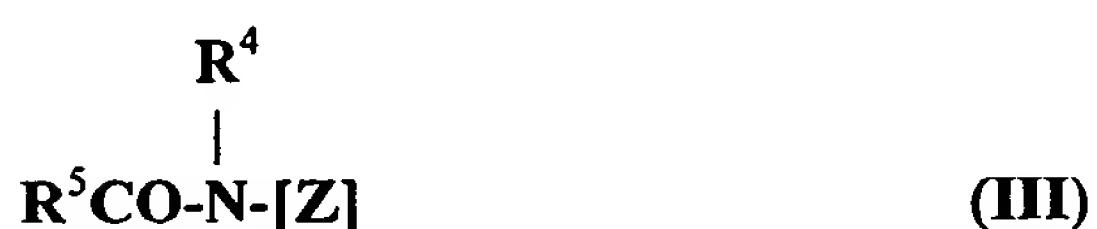
in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest, AlkO für $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, CHCH_3CH_2 und/oder $\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O}$, n für Zahlen von 1 bis 20 und R^2 für einen aliphatischen Alkylrest steht.

2. Klarspüler nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) enthalten sind, in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, AlkO für einen $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 5 bis 15 und R^2 für einen Methylrest steht.
3. Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) enthalten sind, die durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Alkylenoxiden in Gegenwart calciniertem Hydrotalcits hergestellt worden sind.
4. Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die alkoxylierten Carbonsäureester in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.% enthalten sind.
5. Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die alkoxylierten Carbonsäureester in Mischung mit weiteren nichtionischen Tensiden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Fettalkoholpolyglycolether, Alkyloligoglucoside, Fettsäure-N-alkyl-glucamide, Hydroxymischether und/oder Mischether, enthalten sind.
6. Klarspüler nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Alkylpolyglykosiden der Formel (II),



in der R³ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, enthalten sind.

7. Klarspüler nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (III),



in der R⁵CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht, enthalten sind.

8. Klarspüler nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylen- bzw. polybutylenglykolether der Formel (V),



in der R⁶ für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen, MO für einen Propylenoxid- und/oder Butylenoxidrest, p für eine Zahl von 1 bis 15 und m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 steht, enthalten sind.

9. Klarspüler nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolethern der Formel (VI),



in der R⁷ für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen, r für eine Zahl von 1 bis 10 und q für eine Zahl von 0 bis 15 steht, enthalten sind.

10. Klarspüler nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Hydroxymischether der Formel (VII),



in der R⁸ für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 4 bis 18 C-Atomen, R⁹ für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest, R¹⁰ für einen Alkylrest mit 2 bis 22 C-Atomen, x für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10, y für eine Zahl von 1 bis 30 und z für die Zahl 1 steht, enthalten sind.

11. Klarspüler nach einem der Ansprüche 5 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die alkoxylierten Carbonsäureester und die weiteren nichtionischen Tenside in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 90 bis 80 : 20 enthalten sind.
12. Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein- und/oder mehrwertige Carbonsäuren, vorzugsweise Citronensäure, in Mengen von 1 bis 50 Gew.% enthalten.
13. Verwendung von alkoxylierten Carbonsäureestern der Formel (I) als Tensid zur Herstellung von Klarspülern für das maschinelle Geschirrspülen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Index Application No

PCT/EP 99/08289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D1/74 C11D1/825

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | "CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS" JP 5202382, XP000408014 ISSN: 0009-2258 abstract | 1, 2, 4, 12, 13 |
| A | EP 0 034 039 A (PROCTER & GAMBLE) 19 August 1981 (1981-08-19) page 3, line 10 -page 5, line 2 page 8, line 1 -page 10, line 1 claims 1, 2, 4 | 1, 5, 7-9, 13 |
| A | US 3 539 518 A (FEIGHNER GEORGE C ET AL) 10 November 1970 (1970-11-10) column 2, line 22 -column 3, line 11 claims 1-10 | 1 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

14 January 2000

Date of mailing of the International search report

15/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertran Nadal, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08289

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | DE 42 25 136 A (HENKEL KGAA) 3 February 1994 (1994-02-03) page 3, line 21-35 page 4, line 45-50 ----- | 1-3 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 99/08289

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------|------------------|
| EP 0034039 | A 19-08-1981 | CA | 1170949 A | 17-07-1984 |
| | | JP | 1789547 C | 29-09-1993 |
| | | JP | 4071959 B | 17-11-1992 |
| | | JP | 56152897 A | 26-11-1981 |
| | | US | 4492646 A | 08-01-1985 |
| US 3539518 | A 10-11-1970 | NONE | | |
| DE 4225136 | A 03-02-1994 | NONE | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. Aktenzeichen

PCT/EP 99/08289

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00 C11D1/74 C11D1/825

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | "CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS" JP 5202382, XP000408014 ISSN: 0009-2258 Zusammenfassung | 1,2,4, 12,13 |
| A | EP 0 034 039 A (PROCTER & GAMBLE) 19. August 1981 (1981-08-19) Seite 3, Zeile 10 -Seite 5, Zeile 2 Seite 8, Zeile 1 -Seite 10, Zeile 1 Ansprüche 1,2,4 | 1,5,7-9, 13 |
| A | US 3 539 518 A (FEIGHNER GEORGE C ET AL) 10. November 1970 (1970-11-10) Spalte 2, Zeile 22 -Spalte 3, Zeile 11 Ansprüche 1-10 | 1 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

14. Januar 2000

Anmeldedatum des Internationalen Recherchenberichts

15/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertran Nadal, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

inches Abzeichen

PCT/EP 99/08289**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A | DE 42 25 136 A (HENKEL KGAA) 3. Februar 1994 (1994-02-03) Seite 3, Zeile 21-35 Seite 4, Zeile 45-50 _____ | 1-3 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter Aktenzeichen

PCT/EP 99/08289

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--------------------------------|----------|---|----------------------------|
| EP 0034039 | A 19-08-1981 | CA | 1170949 | A | 17-07-1984 |
| | | JP | 1789547 | C | 29-09-1993 |
| | | JP | 4071959 | B | 17-11-1992 |
| | | JP | 56152897 | A | 26-11-1981 |
| | | US | 4492646 | A | 08-01-1985 |
| US 3539518 | A 10-11-1970 | KEINE | | | |
| DE 4225136 | A 03-02-1994 | KEINE | | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)